

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 33 12 683 A1

⑯ Int. Cl. 3:
D01F 9/14

DE 33 12 683 A1

⑯ Aktenzeichen: P 33 12 683.6
⑯ Anmeldetag: 8. 4. 83
⑯ Offenlegungstag: 11. 10. 84

⑯ Anmelder:

Toho Beslon Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP

⑯ Vertreter:

Eitle, W., Dipl.-Ing.; Hoffmann, K., Dipl.-Ing.
Dr.rer.nat.; Lehn, W., Dipl.-Ing.; Füchsle, K.,
Dipl.-Ing.; Hansen, B., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.,
Pat.-Anw., 8000 München

⑯ Erfinder:

Yoshinari, Osamu, Susono, Shizuoka, JP; Sugiyama,
Makoto; Nakai, Hideki, Shizuoka, JP

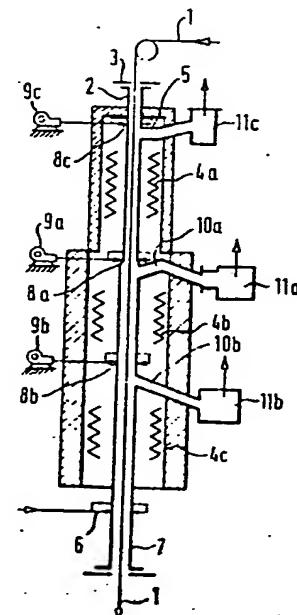
Bibliotheek
Bur. Ind. Eigendom

15 NOV. 1984

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Verfahren und Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung von Kohlenstofffasern

Verfahren zur Herstellung von Kohlenstofffasern in einem vertikalen Karbonisierungsöfen und eine Vorrichtung zur Herstellung von Kohlenstofffasern werden gezeigt. Der Ofen schließt eine Heizkammer zum Karbonisieren der Kohlenstofffasern ein, wobei im Ofen weiterhin vorgesehen sind:
(i) ein Fasereinlaß (3) am oberen Ende der Kammer.
(ii) ein luftdicht verschlossener Faserauslaß (7) am unteren Ende des Ofens.
(iii) ein Inertgaseinlaß (6) an der Kammerwand und oberhalb des Faserauslasses (7).
(iv) wenigstens ein Inertgaseinspritzteil (8a, 8b), der an der Kammerwandung ausgebildet ist und von denen jeder in der Lage ist, einen Vorhang eines Inertgases innerhalb der Heizkammer (2) zu bilden, wobei jeder Einspritzteil (8a, 8b) zwischen dem Gaseinlaß (6) und dem Fasereinlaß (3) vorgesehen ist.
(v) wenigstens einem Gasauslaß (5), der an einem unteren Teil eines jeden Inertgaseinspritzteils angeordnet ist, und
(vi) eine Heizvorrichtung (4a, 4b, 4c), mittels welcher man die Temperatur in der Heizkammer darart einstellen kann, daß die Temperatur allmählich vom oberen Ende in Richtung auf das untere Ende der Heizkammer ansteigt.
Man erhält mittels der Vorrichtung und dem beanspruchten Verfahren Kohlenstofffasern, die nur wenige zusammenhängende oder flockige Fäden enthalten und die eine verbesserte Festigkeit und Duktilität aufweisen.



DE 33 12 683 A1

BAD ORIGINAL

HOFFMANN · EITLE & PARTNER
PATENTANWÄLTE

DR. ING. E. HOFFMANN (1930-1976) · DIPLO.-ING. W. EITLE · DR. RER. NAT. K. HOFFMANN · DIPLO.-ING. W. LEHN
 DIPLO.-ING. K. FOCHSLE · DR. RER. NAT. B. HANSEN
 ARABELLASTRASSE 4 · D-8000 MÜNCHEN 81 · TELEFON (089) 911087 · TELEX 05-29619 (PATHE)

38 518 o/wa

- 7 -

TOHO BESLON CO., LTD., TOKYO / JAPAN

Verfahren und Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung von Kohlenstofffasern

P A T E N T A N S P R Ü C H E

- 1) Vorrichtung zur Herstellung von Kohlenstofffasern, gekennzeichnet durch
 einen vertikalen Karbonisierungs-Ofen mit einer
 5 Heizkammer (2) zum Karbonisieren von Fasern, wo-
 rin im Ofen vorgesehen sind
- (i) ein Fasereinlass (3) am oberen Ende
 der Kammer,
 10 (ii) ein luftdicht verschlossener Faseraus-
 lass (7) am unteren Ende des Ofens,

- 2 -

- (iii) ein Inertgaseinlass (6) an der Kammerwand und oberhalb des Faserauslasses (7),
- 5 (iv) wenigstens ein Inertgaseinspritzteil (8a, 8b), der an der Kammerwandung ausgebildet ist und von denen jeder in der Lage ist, einen Vorhang eines Inertgases innerhalb der Heizkammer (2) zu bilden, wobei jeder Einspritzteil (8a, 8b) zwischen dem Gaseinlass (6) und dem Fasereinlass (3) vorgesehen ist,
- 10 (v) wenigstens einem Gasauslass (5), der an einem unteren Teil eines jeden Inertgaseinspritzteils angeordnet ist, und
- 15 (vi) eine Heizvorrichtung (4a, 4b, 4c), mittels welcher man die Temperatur in der Heizkammer derart einstellen kann, dass die Temperatur allmählich vom oberen Ende in Richtung auf das untere Ende der Heizkammer ansteigt.
- 20 2. Vorrichtung zur Herstellung von Kohlenstofffasern gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein zusätzlicher Gasauslass an der Wand an einem oberen Teil der Heizkammer an einer Stelle zwischen dem Fasereinlass und der Heizvorrichtung vorgesehen ist.
- 25 30

COPY

3. Vorrichtung zur Herstellung von Kohlenstofffasern gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Inertgaseinspritzteil aus wenigstens einer Schicht aus wenigstens einer schlitzartigen Öffnung, die horizontal an der Kammerwand angebracht ist, besteht.
4. Vorrichtung zur Herstellung von Kohlenstofffasern gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Ofen eine Mehrzahl von Schichten von den Inertgaseinspritzteilen aus jeweils einer schlitzartigen Öffnung vorgesehen ist und dass dadurch eine Mehrzahl von Einspritzteilen, mittels denen ein Inertgasvorhang ausgebildet wird, gebildet werden.
5. Vorrichtung zur Herstellung von Kohlenstofffasern gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Vielzahl der Schichten zwei bis fünf Schichten von schlitzartigen Öffnungen, die in der Lage sind, Gasvorhänge zu bilden, besteht.
6. Vorrichtung zur Herstellung von Kohlenstofffasern gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Heizvorrichtung in der Lage ist, die Heizkammer auf eine Temperatur, die von 300°C auf nicht mehr als 950°C ansteigt, zu erhitzen.
7. Vorrichtung zur Herstellung von Kohlenstofffasern gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Heizkammer eine zusätzliche

Heizkammer (12) enthält, die oberhalb des Inertgas-
einlasses vorgesehen ist und unterhalb mit der er-
wähnten Heizkammer verbunden ist, dass die zusätz-
liche Heizkammer eine Heizvorrichtung aufweist, die
in der Lage ist, die zusätzliche Heizkammer auf eine
Temperatur, die von mehr als 900°C auf nicht mehr
als 1.500°C ansteigt, zu erhitzten.

»

8. Verfahren zur Herstellung von Kohlenstofffasern
unter Verwendung eines vertikalen Karbonisierungs-
ofens mit einer darin befindlichen Heizkammer,
dadurch gekennzeichnet, dass man
die Kammer derart erhitzt, dass die Temperatur
allmählich vom oberen Ende zum unteren Ende in
der Heizkammer ansteigt, dass man die zu karboni-
sierenden Fasern an einem Fasereinlass am oberen
Ende der Kammer einführt, dass man ein Inertgas
von einem Gaseinlass, der am unteren Ende der
Kammer vorgesehen ist, einführt, um dadurch in
der Kammer eine nicht-oxidierende Atmosphäre zu
schaffen, dass man ein Inertgas von wenigstens
einem Teil zwischen dem Fasereinlass und dem Gas-
einlass einspritzt, unter Ausbildung eines Inert-
gasvorhangs längs der Heizkammer und zur Vermei-
dung, dass die in der Heizkammer gebildeten Zer-
setzungsgase nach oben steigen, dass man die Zer-
setzungsgase mit dem Inertgas an wenigstens einem
Auslass der jeweils am unter Ende eines jeden
Inertgaseinspritzteils vorgesehen ist, abzieht
und dass man die karbonisierte Faser am Faseraus-
lass, der am unteren Teil der Heizkammer vorgesehen
ist, gewinnt.

9. Verfahren zur Herstellung von Kohlenstofffasern gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Faser durch die Heizzone unter einer Spannung läuft, die zumindest ausreicht, um einen Kontakt mit der Kammerwandung zu vermeiden.
10. Verfahren zur Herstellung von Kohlenstofffasern gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Spannung 1 bis 600 mg/d beträgt.
11. Verfahren zur Herstellung von Kohlenstofffasern gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Faser durch die Heizzone mit einer Geschwindigkeit im Bereich von 0,02 bis 0,20 m/sek. läuft.
12. Verfahren zur Herstellung von Kohlenstofffasern gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die Faser in die Heizzone in Form eines Stranges, eines Taues, eines Gewebes oder eines non-woven Fabric einführt.
13. Verfahren zur Herstellung von Kohlenstofffasern gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Strang oder das Tau aus 100 bis 500.000 Einzelfäden aufgebaut ist.
14. Verfahren zur Herstellung von Kohlenstofffasern gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass eine Vielzahl von Strängen oder Tauen

in die Heizkammer eingeführt wird.

15. Verfahren zur Herstellung von Kohlenstofffasern gemäss Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Stränge oder Taue in einer vertikalen Ebene angeordnet sind und dass man ein Inertgas von beiden Seiten der Wandung der Heizkammer einspritzt.
- 10 16. Verfahren zur Herstellung von Kohlenstofffasern gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Stränge aus 1.000 bis 50.000 Einzelfäden bestehen und mit einem Strangabstand von 50 bis 400 Strängen/m angeordnet sind.
- 15 17. Verfahren zur Herstellung von Kohlenstofffasern gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Fliessrate des Inertgases in der Vertikalrichtung zur Faser 0,3 bis 3 Nm/sek. beträgt.
- 20 18. Verfahren zur Herstellung von Kohlenstofffasern gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Taue bis zu einem Mass von 2.000.000 bis 10.000.000 Denier/m ausgebreitet sind.
- 25 19. Verfahren zur Herstellung von Kohlenstofffasern gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass man die Fasern als Gewebe oder non-woven Fabric mit bis zu 500 g/m² zuführt.

- 7 -

20. Verfahren zur Herstellung von Kohlenstofffasern gemäss Anspruch 8, dadurch ~~gekennzeichnet~~, dass die Fasern voroxidierte Fasern sind, die man aus Acrylfasern oder Zellulosefasern erhalten hat.
5
21. Verfahren zur Herstellung von Kohlenstofffasern gemäss Anspruch 8, dadurch ~~gekennzeichnet~~, dass man die Heizkammer auf eine Temperatur, die von mehr als 300°C auf nicht mehr als 950°C ansteigt, erhitzt.
10
22. Verfahren zur Herstellung von Kohlenstofffasern gemäss Anspruch 8, dadurch ~~gekennzeichnet~~, dass das Inertgas Stickstoff, Argon, Helium oder Mischungen davon einschliesst.
15
23. Verfahren zur Herstellung von Kohlenstofffasern gemäss Anspruch 21, dadurch ~~gekennzeichnet~~, dass die Fasern weiter bei einer Temperatur von bis zu 1.500°C in einer Inertgasatmosphäre behandelt werden.
20

25

30

TOHO BESLON CO., LTD., TOKYO / JAPAN

Verfahren und Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung von Kohlenstofffasern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Kohlenstofffasern und eine vertikale Karbonisierungsvorrichtung zur Durchführung des Verfahrens. Sie betrifft insbesondere ein Verfahren, bei dem ein vertikaler Karbonisierungsofen verwendet wird, durch den Fasern nach unten geleitet werden und der eine Karbonisierungskammer enthält, mit wenigstens einem Einspritzloch für ein Inertgas, wo-
5 durch ein Schutzvorhang aus einem Inertgas gebildet wird, und einem anderen Loch in der Nähe des Einspritz-
loches, durch welches ein Gas aus der Karbonisierungskammer abgezogen wird. Die Erfindung betrifft auch
10

eine Vorrichtung zur Herstellung der Kohlenstofffasern in der vorerwähnten Weise.

Bei der Herstellung von Kohlenstofffasern werden im 5 allgemeinen organische Fasern (z.B. Polyacrylnitrilfasern oder Zellulosefasern) in einer oxidierenden Atmosphäre voroxidiert, um sie dadurch flammfeständig zu machen, und die voroxidierten Fasern werden dann in einen Karbonisierungsofen eingeführt, wo 10 sie in einer Inertgasatmosphäre oder einer nicht-oxidierenden Atmosphäre bei einer Temperatur von 300°C oder darüber karbonisiert werden. Bei dieser Karbonisierungsstufe werden die voroxidierten organischen Fasern thermisch zu Kohlenstofffasern zersetzt. Die 15 Karbonisierung wird im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 300 und 1.500°C, manchmal auch oberhalb 1.500°C und erforderlichenfalls auch bei der Grafitisierungstemperatur von 2.000°C oder mehr durchgeführt (siehe US-PSen 4 073 870 und 4 321 446).
20 Die nach den vorerwähnten üblichen Methoden hergestellten Kohlenstofffasern haben eine sehr niedrige Festigkeit und Duktilität, was nicht nur auf innere Defekte aufgrund von Mikrohohlräumen zurückzuführen 25 ist, sondern auch auf Oberflächendefekte, wie Risse. Um deshalb Kohlenstofffasern für hohe Anforderungen herzustellen, muss man das Vorkommen von Oberflächendefekten minimalisieren. Während der Karbonisierungsstufe geben die voroxidierten Fasern in dem Maße, 30 wie sie bei höheren Temperaturen karbonisiert werden, eine Reihe von Zersetzungssprodukten ab und die Abgabe

der meisten Zersetzungsprodukte erfolgt im Temperaturbereich von 300 bis 900°C. Die in diesem Temperaturbereich gebildeten Zersetzungsprodukte, z.B. 5 HCN, NH₃, CO, H₂, H₂O, CH₄, CO₂ und gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen und höheren Molekulargewichten, sind unter den Temperaturbedingungen ihrer Bildung gasförmig. In einem vertikalen Karbonisierungsofen, in dem voroxidierte Fasern nach unten durch eine Heizkammer geführt werden, in welcher die Temperatur von oben nach unten ansteigt, werden die gasförmigen Zersetzungsprodukte (nachfolgend als Zersetzungsgase bezeichnet) von dem ansteigenden Gasstrom in die 10 Niedrigtemperaturzone des Ofens geführt, wo die 15 höher-molekulargewichtigen Kohlenwasserstoffe abkühlen und einen Teernebel bilden. Ein Teil der Zersetzungsprodukte in Form eines Teernebels setzt sich an der Innenoberfläche der Ofenwand oder an den Faseroberflächen ab. Der klebrige Teernebel an der Wandoberfläche fängt Faserflocken, die im Ofen aufsteigen, ab und wächst bei einem kontinuierlichen Ofenbetrieb an. Schliesslich berührt er die Oberfläche der durch den Ofen passierenden Fasern und schädigt 20 diese oder er versperrt zum Teil den Durchgang der 25 Fasern und verhindert einen gleichmässigen Gasstrom. Wenn der Kontakt zwischen den Fasern und dem Teernebel extrem gross ist, kleben die Einzelfasern aneinander und der Aufbau des Teernebels bei höheren Temperaturen verursacht Oberflächendefekte, durch 30 welche die Festigkeit und Duktilität der Kohlenstofffaserprodukte erheblich verschlechtert wird. Weiterhin

erniedrigen Zersetzungsgase, wie H_2O , CO_2 und CO , in beachtlichem Masse die Faserfestigkeit, wenn sie die Fasern in der Hochtemperaturzone des Ofens berühren.

5

Eine Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von hochqualitativen Kohlenstofffasern zu zeigen.

- 10 Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, eine Vorrichtung zu zeigen, in welcher die kontinuierliche Herstellung von hochqualitativen Kohlenstofffasern möglich ist.
- 15 Die Erfindung beruht auf Untersuchungen, die zu einer wirksamen Methode und Vorrichtung geführt haben, um Zersetzungsgase (die zwischen etwa 300 und 900°C gebildet wurden) aus einem vertikalen Karbonisierungsofen der vorher erwähnten Art zu entfernen, wobei die vor-
20 oxidierten Fasern von oben zugeführt werden und in dem Maße, wie sie im wesentlichen vertikal durch den Ofen geleitet werden, karbonisiert werden.
- 25 Zur Lösung der vorgenannten Aufgabe dient ein Verfahren, bei dem man einen vertikalen Karbonisierungsofen mit einer Heizkammer verwendet, die Kammer derartig erhitzt, dass die Temperatur allmählich vom oberen Ende in Richtung zum unteren Ende der Heizkammer ansteigt, dass man die zu karbonisierende Faser in einen
30 Fasereinlass, der am oberen Ende der Kammer vorgesehen ist, eingibt, dass man ein Inertgas von dem Gaseinlass,

der am oberen Ende der Kammer vorgesehen ist, einführt und dadurch in der Kammer eine nicht-oxidierende Atmosphäre aufrecht erhält, dass man ein Inertgas an wenigstens einem Teil zwischen dem Fasereinlass und dem Gasauslass einspritzt und dadurch einen Schutzvorhang aus einem Inertgas längs der Heizkammer ausbildet und dadurch vermeidet, dass die gebildeten Zersetzungsgase in der Heizkammer anhaften, dass man die Zersetzungsgase mit dem Inertgas an wenigstens einem Gasauslass, der in einem niedrigere Teil als der jeweilige Inertgaseinlass angebracht ist, abzieht, und dass man die karbonisierten Fasern aus einem am unteren Teil der Heizkammer vorgesehenen Auslass abzieht.

15

Das erfindungsgemäße Verfahren kann unter Verwendung einer Vorrichtung durchgeführt werden, die folgende Merkmale umfasst:

20

einen vertikalen Karbonisierungsofen mit einer Heizkammer zum Karbonisieren der Fasern, worin im Ofen vorgesehen sind:

25

(i) ein Fasereinlass (3) am oberen Ende der Kammer,

(ii) ein luftdicht verschlossener Faserauslass (7) am unteren Ende des Ofens,

30

(iii) ein Inertgaseinlass (6) an der Kammerwand und oberhalb des Faserauslasses (7),

- (iv) wenigstens ein Inertgaseinspritzteil (8a, 8b), der an der Kammerwandung ausgebildet ist und von denen jeder in der Lage ist, einen Vorhang eines Inertgases innerhalb der Heizkammer (2) zu bilden, wobei jeder Einspritzteil (8a, 8b) zwischen dem Gaseinlass (6) und dem Faseeinlass (3) vorgesehen ist,
- 5 10 (v) wenigstens einem Gasauslass (5), der an einem unteren Teil eines jeden Inertgaseinspritzteils angeordnet ist, und
- 15 (vi) eine Heizvorrichtung (4a, 4b, 4c), mittels welcher man die Temperatur in der Heizkammer derart einstellen kann, dass die Temperatur allmählich vom oberen Ende in Richtung auf das untere Ende der Heizkammer ansteigt.
- 20 Fig. 1 ist ein schematischer Querschnitt gemäss einer Ausführungsform der erfindungsgemässen Vorrichtung,
- 25 Fig. 2 ist eine vergrösserte schematische Ansicht, welche die Inertgaseinspritzteile, Gasauslässe und die nähere Umgebung der Vorrichtung gemäss einer anderen Ausführungsform der Erfindung zeigt, und
- 30 Fig. 3 ist ein schematischer Querschnitt einer

Vorrichtung gemäss einer weiteren Ausführungsform der Erfindung.

- 5 Beim Karbonisieren von voroxidierten Fasern nach dem erfindungsgemässen Verfahren oder wenn man Fasern in der erfindungsgemässen Vorrichtung karbonisiert, kann man das Fliessen der in der Hochtemperaturzone gebildeten Zersetzungsgase in die Niedrigtemperaturzone vermeiden oder vermindern und dadurch kann man die Abscheidung des Teernebels an der inneren Wandoberfläche oder an der Faseroberfläche ebenfalls vermeiden oder vermindern. Weiterhin ist es möglich, das Berühren der Oberfläche der zu karbonisierenden Fasern durch die Zersetzungsgase zu verhindern oder zu vermindern. Auf diese Weise kann man über längere Zeiträume Kohlenstofffasern mit sehr guter Qualität herstellen. Die erfindungsgemässen Vorrichtung wird erfolgreich zum Karbonisieren von voroxidierten Fasern in einem Temperaturbereich von etwa 300 bis 900°C, bei dem die Bildung von thermischen Zersetzungsgasen besonders ins Gewicht fällt, verwendet.
- 25 Fasern, die man nach dem erfindungsgemässen Verfahren oder gemäss der erfindungsgemässen Vorrichtung wirksam behandeln kann, sind voroxidierte Fasern, die man aus Acryl- oder Zellulosefasern erhalten hat und die thermische Zersetzungsgase bilden, wenn man sie einer üblichen Karbonisierungsstufe unterwirft.
- 30 Diese Fasern werden in die Heizkammer gewöhnlich in Form eines Stranges oder eines Spinnkabels aus etwa

100 bis 500.000 Einzelfäden oder in Form eines Gewebes oder eines Vlieses eingeführt. Jede beliebige Anzahl von Strängen oder Kabeln kann durch einen einzelnen Heizofen gleichzeitig geleitet werden. Werden die Fasern als Stränge zugeführt, so ermöglicht es die Erfindung, den Strangabstand auf etwa das 2-fache gegenüber dem zu erhöhen, was bei einer Vorrichtung zulässig ist, bei der weder ein Inertgas-einspritzteil noch ein Gasauslass unterhalb des Gas-einspritzteils vorgesehen ist.

Das Verfahren und die Vorrichtung gemäss der Erfindung werden nachfolgend ausführlich unter Bezugnahme auf die Zeichnungen beschrieben. Fig. 1 stellt einen schematischen Querschnitt gemäss einer Ausführungsform der Erfindung dar. In Fig. 1 werden die zu behandelnden Fasern 1 in eine Heizkammer 2 zum Karbonisieren der Fasern eingeführt. Der Innenraum der Heizkammer 2 dient sowohl als Karbonisierungskammer als auch als Durchgang für die Fasern. Am oberen Ende der Heizkammer ist ein Fasereinlass 3 vorgesehen und ist zur Luft hin offen. Am unteren Ende der Heizkammer ist ein Faserauslass 7 vorgesehen, der mit einem Schliessmechanismus (nicht gezeigt) verbunden ist. Die Heizkammer 2 wird von den Heizelementen 4a, 4b und 4c umgeben.

Am oberen Ende der Heizkammer bildet ein aufsteigender Gasstrom ein Siegel und verhindert das Eindringen der Atmosphäre in die Kammer. Vorzugsweise ist ein Gasauslass 5 unterhalb des Fasereinlasses 3.

am oberen Teil der Kammer vorgesehen. Die Funktion dieses Gasauslasses 5 ist die, eine Inertgasatmosphäre im Inneren der Heizkammer 2 unter Verdrängung von externen Gasen (z.B. Luft und Wasserdampf, die in die Kammer durch den Fasereinlass zusammen mit den Fasern eingedrungen sind) aufrecht zu erhalten und zwar mittels des aufsteigenden Stroms des von unten in die Kammer eingeführten Gases. Wird der aufsteigende Fluss des von unten in den Ofen eingeführten Gases durch den Fasereinlass 3 abgezogen, dann wird das Gas in dem Ofen am Einlass 3 und in der näheren Umgebung abgeschreckt, wodurch die Zersetzungsgase in dem Ofengas einen Teernebel bilden, der sich an der Faseroberfläche oder an dem Faserauslass aufbaut und verschiedene Defekte, wie Faserbruch oder eine Verklebung der Fasern, verursacht. Dies kann man wirksam dadurch verhindern, dass man den Gasauslass 5 zwischen dem Fasereinlass 3 und dem ersten Heizelement 4a, das unterhalb davon angeordnet ist, vorsieht. Der Gasauslass 5 ist an einer solchen Stelle vorgesehen (d.h. in einer Entfernung vom Fasereinlass 3), dass man die beiden vorerwähnten Ziele erreicht, nähmlich erstens, dass der grösste Teil der Zersetzungsgase in der Heizkammer aus dem System durch den Auslass 5 abgezogen wird und zweitens, dass die in dem in die Heizzone eingeführten Faserbündel enthaltene Luft im wesentlichen vollständig durch das Inertgas ersetzt wird, zu dem Zeitpunkt, an dem die Fasern vom Fasereinlass 3 zum Gasauslass 5 gewandert sind. Erforderlichenfalls kann man den Fasereinlass 3 erwärmen, um dadurch den Aufbau von Teernebel in dieser

Umgebung zu verhindern.

Das untere Ende der Heizkammer ist mit einem Faser-
auslass 7, der mit einem (nicht gezeigten) Ver-
schlussmechanismus in Verbindung steht, ausgerüstet.
5 Oberhalb des Faserauslasses 7 ist ein Inertgaseinlass
6 vorgesehen. Ein Inertgas wird im allgemeinen in
einer Rate von 0,02 bis 0,50 Nm/sec. zugeführt (berech-
net unter Normalbedingungen). Voroxidierte Fasern
10 werden in die Heizkammer der vorerwähnten Konstruk-
tion eingeführt und im Innenraum (in der Karbonisie-
rungskammer) karbonisiert und anschliessend am unteren
Ende am Abschlussmechanismus gewonnen. Der Abschluss-
mechanismus kann in beliebiger Form ausgeführt sein,
15 z.B. als Flüssigverschluss, Walzenverschluss oder als
ein Schutzvorhand aus einem Inertgas. Die aus der
Karbonisierungskammer kommenden Fasern werden entweder
von einer Aufnahmewalze aufgewickelt oder sie wer-
den kontinuierlich einem weiteren bei einer höheren
20 Temperatur betriebenen Ofen zugeführt. Die Heizele-
mente 4a, 4b und 4c sind so ausgeführt, dass die Tem-
peratur innerhalb der Heizkammern allmählich in der
Förderrichtung der Fasern ansteigt. Der Inertgasstrom
25 (der nicht aus der Kammer abgezogen worden ist) fliesst
in die Heizkammer in Gegenrichtung zur Förderrichtung
der Fasern.

Bei dieser Ausführungsform der erfindungsgemässen Vor-
richtung, sind Inertgaseinspritzteile 8a und 8b zwischen
30 dem Inertgaseinlass 6 am Boden der Heizkammer und dem
Gasauslass 5 am oberen Ende vorgesehen. Jedes der

Inertgaseinspritzteile kann aus einem einzelnen Loch (im allgemeinen in Form eines horizontal verlängerten Schlitzes) bestehen oder es kann aus einer Anzahl von schlitzähnlichen Öffnungen bestehen, die Seite an Seite horizontal angeordnet sind, wie dies in Fig. 2 gezeigt wird. Der Inertgaseinspritzteil kann an nur einem der beiden gegenüberliegenden Seiten der Heizkammerwandung ausgebildet sein oder er kann an beiden Wänden ausgebildet sein, wie dies in Fig. 1 und 2 gezeigt wird. Eine wirksamere Entfernung der Zersetzungsgase und die Verdrängung des Ofengases durch ein Inertgas kann man erzielen, wenn man einen weiteren Einspritzteil 8c oberhalb und in enger Nähe zu dem Gasauslass 5 vorsieht, wie dies in Fig. 1 gezeigt wird. Fig. 2 zeigt eine vergrößerte schematische Ansicht eines Inertgaseinspritzteils 8 und 8', Gasauslässen 10 und 10' und die umgebenden Flächen.

Geeignete Inertgase sind beispielsweise Stickstoff, Argon, Helium und Mischungen davon.

Das Inertgas wird durch 8a und 8b, nachdem es durch die Vorheizelemente 9a und 9b (und 9c, falls Einspritzteil 8c ebenfalls vorgesehen ist) auf die Ofentemperatur oder eine höhere Temperatur, aber auf eine nicht höhere Temperatur als 200°C über der Ofentemperatur, erhitzt worden ist, *Das in die Heizkammer durch die Inertgaseinspritzteile eingespritzte Inertgas durchströmt die Heizkammer und bildet einen Inertgasvorhang um jede Faser und bildet dadurch einen Schutz vor dem Gasstrom, der vom unteren Teil der Heizkammer *eingespeist.

kommt. Das aufsteigende interne Gas, das durch den Inertgasvorhang gestört wird, wird aus dem System durch die Gasauslässe 10a und 10b (und 5, sofern 8c vorgesehen ist) abgezogen. Das Innere der Heizkammer wird im allgemeinen bei einem Druck von ungefähr 5 2 bis 100 mmH_2O gehalten und indem man die Gasauslässe 10a, 10b und 5 mit Druckregulierventilen 11a, 11b und 11c verbindet, wird der Druck in der Heizkammer konstant gehalten, während das Gas aus die- 10 sen Auslässen abgezogen wird. Infolgedessen wird keine Luft in die Kammer durch den Fasereinlass 3 angesaugt. Ebenso wie die Inertgaseinspritzteile kön- 15 nen der Gasauslass oder die Gasauslässe auf einer der gegenüberliegenden Seiten der Kammerwand (wie dies in Fig. 1 gezeigt wird) oder auf beiden Wänden (wie dies in Fig. 2 gezeigt wird) vorgesehen sein. Im erstenen Fall können der oder die Gasauslässe unterhalb und in enger Nachbarschaft zu den Inertgas- 20 einspritzteilen vorgesehen sein oder sie können in einer Fläche der Kammerwandung vorgesehen sein, wel- che die gegenüberliegende Seite der Wand ist, in wel- cher die Einspritzlöcher ausgebildet sind und die unterhalb und in naher Nachbarschaft zu den Einspritz- 25 löchern liegt. Die Gasauslässe sind vorzugsweise möglichst in der Nähe der Einspritzlöcher vorgesehen. Wenn die zu karbonisierenden Fasern in der Heizkammer in einer Form vorliegen, in der sie eine sehr grosse Dichte haben (Strangabstand im Falle eines Stranges), so ist die Lochanordnung, wie sie in Fig. 2 gezeigt 30 wird, geeignet und wenn die Dichte gering ist, kann man jede Anordnung anwenden.

Bezugnehmend auf Fig. 2 wird das Inertgas durch die Einspritzteile 8 und 8' in Richtung zu den Fasern 1 injiziert und bildet einen gasförmigen Vorhang um jede einzelne Faser und stört den Fluss des aufsteigenden Gases, das aus dem Ofen durch die Auslässe 10 und 10' abgezogen wird. Wenigstens eine Schicht (im allgemeinen mehr als eine Schicht) von Inertgaseinspritzteilen ist innerhalb der Heizkammer ausgebildet und es wird eine Anzahl von gasförmigen Vorhängen, die gleich der Zahl der Schichten der Einspritzteile ist, ausgebildet. Eine Schicht des Einspritzteils wird im allgemeinen zwischen jedem der Heizelemente 4a, 4b und 4c im Ofen ausgebildet und vorzugsweise werden wenigstens zwei Schichten von Einspritzteilen ausgebildet. Die Zwecke der vorliegenden Erfindung kann man in befriedigender Weise erzielen mittels nicht mehr als fünf Schichten an Einspritzteilen.

Im allgemeinen werden die Fasern, die in einer vertikalen Ebene angeordnet sind, der Kammer zugeführt. Führt man die Fasern der Kammer als Strang zu, dann beträgt der Strangabstand (die Anzahl der Stränge pro Meter Breite der Faserebene) im allgemeinen 50 bis 400 Stränge/m (unter der Voraussetzung, dass Stränge von 1.000 bis 50.000 Fäden/Strang verwendet werden) und wenn die Fasern als Tau zugeführt werden, dann werden sie im allgemeinen auf 2.000.000 bis 10.000.000 Denier/m ausgebreitet. Werden die Fasern in Form eines Gewebes oder eines non-woven Fabric mit nicht mehr als 500 g/m² zugeführt, so kann man sie wirksam in der erfundungsgemässen Vorrichtung behandeln. Die

Fasern wandern durch die Heizzone unter einer Spannung, die zumindest ausreicht, um einen Kontakt mit der Kammerwandung zu vermeiden. Im allgemeinen liegt die Spannung im Bereich von 1 bis 600 mg/Denier und vorzugsweise 50 bis 300 mg/Denier. Die Laufgeschwindigkeit der Fasern hängt von der Länge der Heizkammer und der Temperatur innerhalb der Heizkammer ab. Im allgemeinen beträgt die Geschwindigkeit 0,02 bis 0,20 m/sec.. Das Inertgas wird mit einer Fliessrate eingespritzt, die ausreicht, um das aufsteigende Gas aus dem Ofen durch den Gasauslass abzuziehen, so dass die Konzentration der Zersetzungspprodukte in dem aufsteigenden Gas vorzugsweise auf weniger als etwa 50 % verringert wird. Wenn man das Inertgas von beiden Seiten der Kammerwandung einspritzt, wo die Stränge Seite an Seite angeordnet sind, beträgt zu diesem Zwecke die Fliessrate des Inertgases in der Richtung vertikal zur Faseroberfläche im allgemeinen 0,3 bis 3 Nm/sec., vorzugsweise 0,5 bis 1,5 Nm/sec.. Das Inertgas wird vorzugsweise in einer solchen Richtung eingespritzt, dass sich ein horizontaler Gasvorhang innerhalb der Heizkammer ausbildet; deshalb wird es in die Heizkammer entweder horizontal oder schräg nach unten eingespritzt. Ein Teil des eingeführten Inertgases wird aus dem Ofen zusammen mit den Zersetzungsgasen abgezogen und der Rest steigt im Ofen auf. In der erfindungsgemässen Vorrichtung werden die Fasern karbonisiert, indem man sie auf eine Temperatur erhitzt, die allmählich von etwa 300°C auf nicht mehr als etwa 950°C und im allgemeinen auf etwa 900°C erhöht wird.

- Verwendet man die erfundungsgemäße Vorrichtung zur Herstellung von Kohlenstofffasern, so kann man die Zersetzungsgase, die sich innerhalb der Heizkammer ausbilden, aus dem Ofen abziehen und dadurch besteht 5 nur eine geringere Chance, dass die zu karbonisierenden Fasern damit oder mit dem Gas im oberen Teil des Ofens, welches die niedrigere Temperaturzone ist, in Berührung kommen. Infolgedessen wird die Menge der Zersetzungsgase, die sich an der Oberfläche der Fasern 10 aufbauen oder an der Ofenwandung als ein Teernebel niederschlagen, in einem solchen Ausmass vermindert, dass man Kohlenstofffasern guter Qualität über einen langen Zeitraum herstellen kann.
- 15 Eine Ausführungsform der Erfindung, in welcher Kohlenstofffasern aus Acrylnitrilfasern in der Vorrichtung gemäss Fig. 1 hergestellt werden, wird nachfolgend beschrieben. Ein Strang oder ein Tau von voroxidierten Acrylnitrilfasern mit einem Gehalt an gebundenem 20 Sauerstoff von 6 bis 15 Gew.% und vorzugsweise 8 bis 12 Gew.%, wird in den Ofen durch den Einlass 3, der vorzugsweise auf 250 bis 350°C vorerhitzt wird um eine Teerabscheidung zu vermeiden, eingeführt. Die Fasern durchlaufen den oberen Teil der Heizkammer, 25 die auf eine Temperatur mittels des Heizelementes 4a von 300 bis 500°C ansteigt, erhitzt wird und zu dem Zeitpunkt zu dem sie den Gasauslass 5 erreichen, wird das Gas, insbesondere Luft, die in dem Faserbündel enthalten ist, durch das interne Gas, das in der Heizkammer vorliegt, ersetzt und wird dann aus dem System 30 durch den Auslass 5 abgezogen. Der Ersatz der

eingeschlossenen Luft durch das interne Gas muss bei den Fasern, die gewöhnlich in Form eines Bündels aus 100 bis 500.000 Einzelfäden zugeführt werden, gründlich erfolgen. Die Fasern laufen dann durch eine Zone, 5 worin ein Schutzvorhang aus einem Inertgas, wie Stickstoff, Argon oder Helium, gebildet wird. Anschliessend treten sie in eine zweite Heizzone ein, die im allgemeinen mittels des Heizelementes 4b auf eine Temperatur, die von etwa 500 auf etwa 700°C ansteigt, erhitzt wird. Das Inertgas wird auf die Temperatur in 10 der Zone unterhalb des Gaseinlasses oder auf eine höhere Temperatur, welche diese Temperatur um nicht mehr als 200°C übersteigt, vorerhitzt. Der Zweck dieser Vorerhitzung ist der, das Abschrecken der Zersetzungsgase durch das eingeführte Gas unter Ausbildung eines Nebels zu verhindern und um die Fluktuation der Temperatur im Ofen zu minimalisieren. Das Inertgas soll 15 gegen die Fasern sanft geblasen werden, um die Bildung von Faserflocken oder dergleichen zu verhindern.

20

In der zweiten Heizzone werden die Fasern einer Wärmebehandlung von etwa 500 bis 700°C während etwa 10 bis 60 Sekunden unterworfen. Anschliessend laufen sie durch einen anderen Vorhang aus Schutzgas und dann 25 zu einer dritten Heizzone, die im allgemeinen mittels des Heizelementes 4c auf eine Temperatur, die von etwa 750 bis 900°C oder sogar über 900°C aber nicht mehr als auf 950°C ansteigt, erhitzt wird. Die Fasern werden in dieser Zone während etwa 5 bis 40 Sekunden gehalten. Die mittels der Heizelemente 4a, 4b und 4c 30 erzeugte Temperatur variiert stufenweise, aber die

Temperatur innerhalb des Heizrohres nimmt allmählich vom Kopf zum Boden hin zu. Schliesslich werden die Fasern aus dem System durch den Faserauslass 7 und den Verschlussmechanismus gewonnen. Ein bevorzugter 5 Verschlussmechanismus ist die Kombination aus einem Vorhang aus Stickstoffgas und einem Walzenverschluss. Die gewonnenen Fasern, die zu einem geringen Masse 10 karbonisiert worden sind (sogenannte Vorkarbonisierung) werden dann in einen Ofen eingeführt, der bei einer höheren Temperatur von etwa 900 bis 1.500°C 15 in einer Inertgasatmosphäre gehalten wird und verbleiben in dem Ofen während einer Zeit von etwa 35 bis 200 Sekunden, wobei man dann Kohlenstofffasern mit den folgenden Eigenschaften erhält:

15 Titer: 790 bis 810 tex;
Elastizitätszugfestigkeit: 23.900 bis 25.000 kg/mm²;
Reissfestigkeit: 415 bis 450 kg/mm², Koeffizient der 20 Variation (CV) = 4 % oder weniger;
Dehnung bis zum Bruch: 1,72 bis 1,86 %.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung kann kontinuierlich, z.B. während 480 Stunden, betrieben werden, wobei 25 300 Bündel von 12.000 voroxidierten Fäden gleichzeitig eingeführt werden. Die erhaltenen Kohlenstofffasern haben eine hohe Qualität und sind nur wenig flockig und nur wenige Fäden hängen zusammen und sie 30 haben eine gleichmässige Festigkeit. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass man das in der Vorrichtung gebildete Zersetzungsgas in hoher Konzentration gewinnen kann, so dass das aus der Vorrichtung heraustrgende Emissionsgas leicht in einem Verbrennungsofen

verbrannt werden kann.

Bei einem kontinuierlichen Betrieb der Vorrichtung während 320 Stunden, aber ohne Einspritzen des Inert-
5 gases in die Heizkammer und ohne Abziehen des internen Gases aus dem Ofen durch verschiedene Auslässe, wurde der Ofen zum Teil durch Faserflocken verstopft und Teernebel setzte sich an der Wandung der auf eine Temperatur von 300 bis 700°C erhitzten Zone ab. Das
10 erhaltene Produkt war flockig, hatte eine Zugfestigkeit von weniger als 350 kg/mm² (CV = 9 % oder mehr) und hatte keine gleichmässige Festigkeit.

Fig. 3 zeigt eine weitere Ausführungsform der erfundungsgemässen Vorrichtung. Diese Vorrichtung ist die gleiche wie in Fig. 1, mit der Ausnahme, dass die in Fig. 3 gezeigte Vorrichtung eine zusätzliche Heizkammer 12 aufweist, die unterhalb und in Kontakt mit der Heizkammer 2 angeordnet ist. In der Heizkammer 12 wird eine weitere Karbonisierung der Faser durchgeführt. In der Heizkammer 12 wird die Temperatur bei einer höheren Temperatur gehalten als die der Heizkammer 2. Die in der Heizkammer 2 auf einer Temperatur von bis zu 900 bis 950°C erhitzten Fasern, werden kontinuierlich durch die Heizkammer 12 geleitet. In der Heizkammer 12 werden die Fasern in einer inneren Gasatmosphäre und bei einer Temperatur, die höher ist als die Temperatur in der Heizkammer 2, bis zu einer Temperatur von nicht mehr als 1.500°C erhitzt. Die so erhaltenen karbonisierten Fasern werden dann am Auslass 7 gewonnen.

Beispiel 1

Ein Faserstrang aus 12.000 Einzelfäden wurde aus einem Copolymer aus 98 Gew.% Acrylnitril und 2 Gew.% Methylacrylat hergestellt, wobei die Einzelfäden einen Titer von 0,9 Denier hatten. Der Faserstrang wurde an der Luft bei 265°C während 0,38 Stunden, dann bei 275°C während 0,20 Stunden und schliesslich bei 283°C während 0,15 Stunden unter einer Spannung voroxidiert, dass der Schrumpf der Fasern 50 % des freien Schrumpfes bei der genannten Temperatur betrug. Die so erhaltenen voroxidierten Fasern enthielten 9,8 Gew.% an gebundenem Sauerstoff.

Ein Kabel aus voroxidierten Fasern wurde in einer Vorrichtung gemäss Fig. 1 karbonisiert. Der Strang wurde in den Ofen durch den Einlass 3, der auf 350°C vorerhitzt war, eingeführt. Der Strangabstand betrug 140 Stränge/m. Die Temperatur in der oberen Zone wurde mittels des Heizelementes 4a ansteigend von 300 auf 500°C und in gleicher Weise mittels des Heizelementes 4b in der Mittelzone ansteigend von 500 auf 700°C und in der unteren Zone mittels des Heizelementes 4c ansteigend von 700 bis 900°C erhitzt. Als Inertgas wurde Stickstoffgas verwendet. Das am Gas-einlass 6 eingeführte Gas wurde auf 600°C und das an den Einlässen 8c, 8a und 8b eingespritzte Gas wurde auf 400, 600 bzw. 750°C erhitzt. Die Fliessrate des Gases in der Kammer 2 betrug 0,15 Nm/sek.. Die Fliessraten der Faseroberflächen bei 8c, 8a und 8b betrugen 1,00 Nm/sek., 0,75 Nm/sek. bzw. 0,50 Nm/sek.. Die

Karbonisierung der Fasern wurde unter einer Spannung von 80 mg/d durchgeführt. Die Fasergeschwindigkeit betrug 0,11 m/sec. und die Verweilzeit 66 Sekunden.

- 5 Der Innendruck in der Heizkammer wurde auf 3 bis 7 mmH₂O aufrecht erhalten und die Zersetzungsgase wurden an den Gasauslässen 10a, 10b und 5 entfernt. Die gewonnenen Fasern, die karbonisiert waren (vorkarbonisiert) wurden dann in einen Ofen eingeführt, der
- 10 auf eine Temperatur eingestellt war, die von 900 auf 1,420°C anstieg, wobei im Ofen eine N₂-Gasatmosphäre aufrecht erhalten wurde und die Fasern wurden in dem Ofen während 60 Sekunden belassen.
- 15 Zum Vergleich wurde der gleiche Versuch durchgeführt, wobei jedoch kein Inertgas aus 8a, 8b und 8c eingespritzt wurde und das Zersetzungsgas nicht bei 10a und 10b abgezogen wurde.
- 20 Die so erhaltenen Kohlenstofffasern zeigten die folgenden Eigenschaften:

25

30

	erfindungsgemäss	Vergleich
Zugfestigkeit (kg/mm ²)	450 kg/mm ²	350 kg/mm ²
Zugfestigkeit der Elastizität (tensile modulus of elasticity) (kg/mm ²)	$24,0 \times 10^3$ kg/mm ²	$24,0 \times 10^3$ kg/mm ²
Bruchdehnung	1,88	1,46
Zeitraum der kontinuierlichen stabilen Herstellung (Zeitpunkt, während dem eine kontinuierliche Herstellung von Kohlenstoffasern erfolgte, ohne dass Faserbruch eintrat oder Faserflocken gebildet wurden)	mehr als 480 Std.	etwa 200 Std.

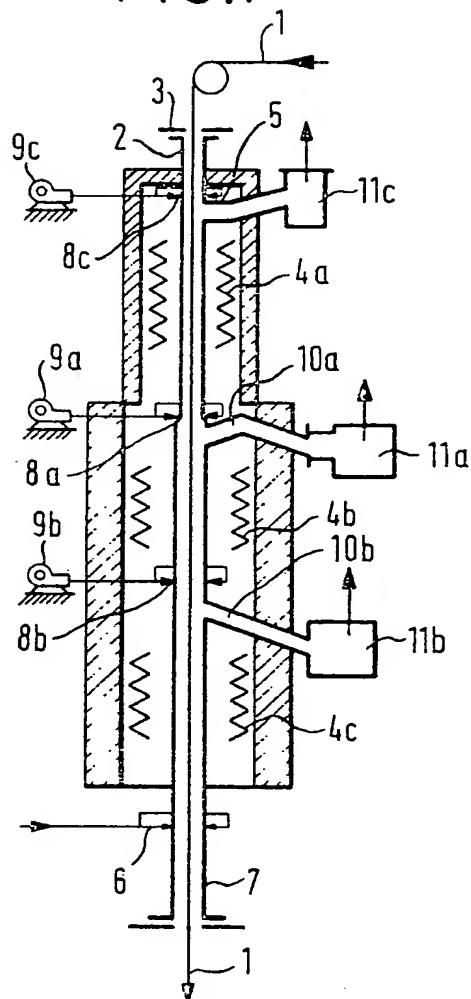
11-06

- 31 -

Nummer:
Int. Cl.³:
Anmeldetag:
Offenlegungstag:

33 12 683
D 01 F 9/14
8. April 1983
11. Oktober 1984

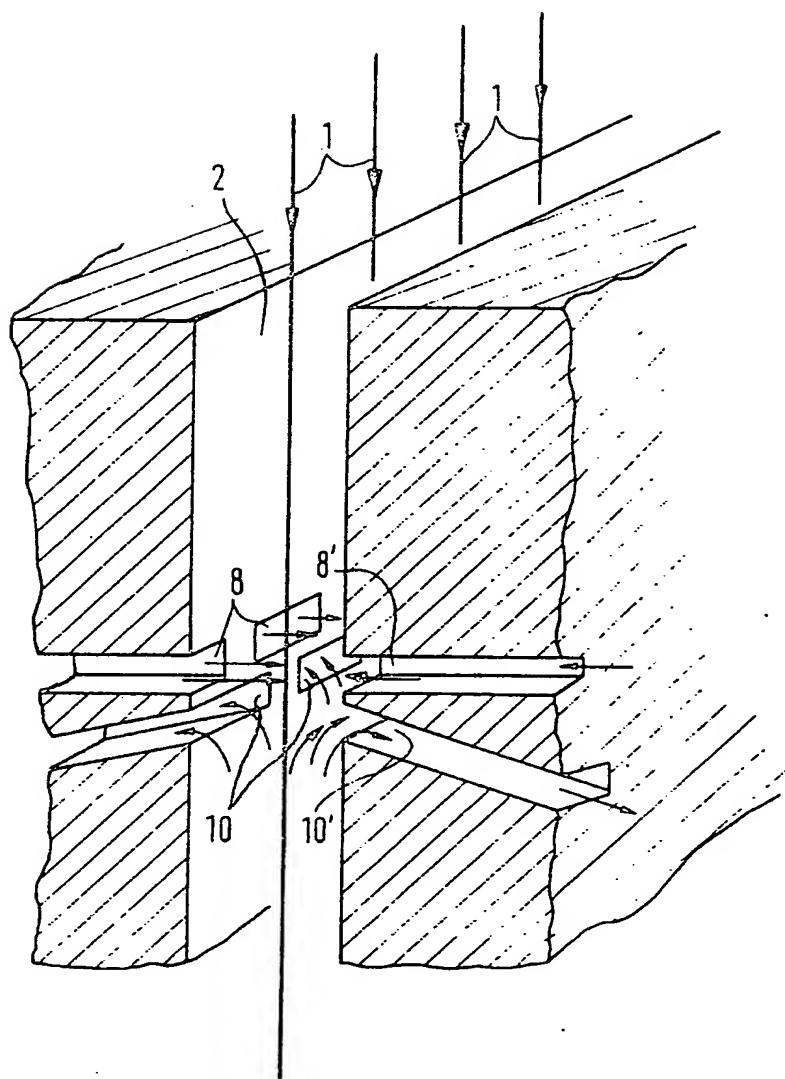
FIG.1



11-05-00

- 29 -

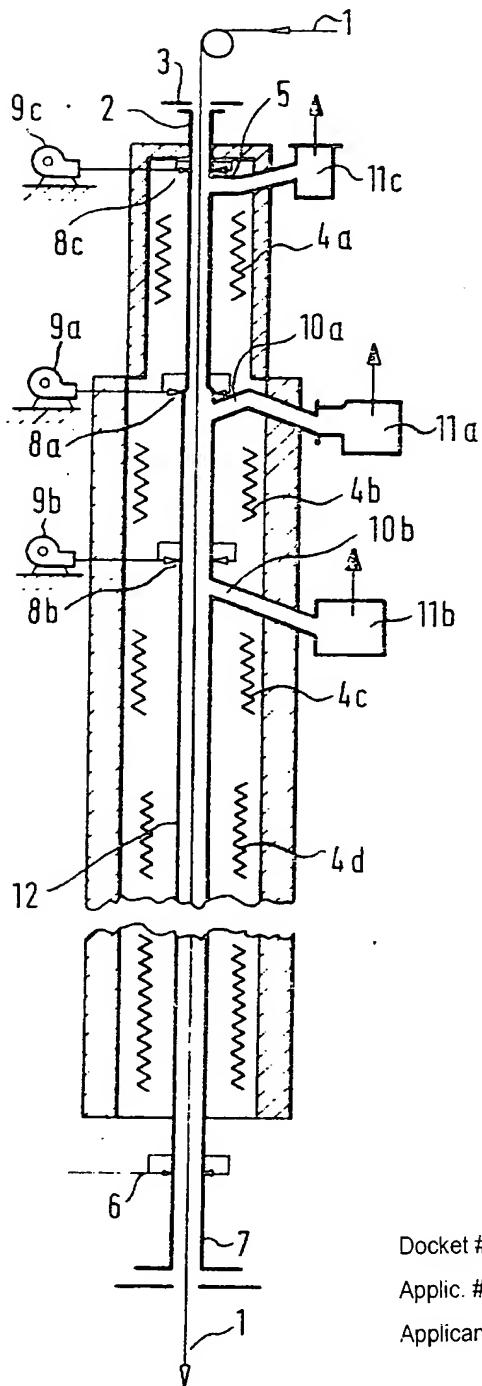
FIG. 2



3312683

30-

FIG. 3



Docket # SGL 0114

Applic. # _____

Applicant: Frank Stockhausen

Lerner and Greenberg, P.A.
Post Office Box 2480
Hollywood, FL 33022-2480
Tel: (954) 925-1100 Fax: (954) 925-1101

COPY

Process and apparatus for the continuous production of carbon fibres

Patent Number: DE3312683

Publication date: 1984-10-11

Inventor(s): YOSHINARI OSAMU (JP); SUGIYAMA MAKOTO (JP); NAKAI HIDEKI (JP)

Applicant(s): TOHO BESLON CO (JP)

Requested Patent: DE3312683

Application Number: DE19833312683 19830408

Priority Number(s): DE19833312683 19830408

IPC Classification: D01F9/14

EC Classification: D01F9/14

Equivalents:

Abstract

A process for the production of carbon fibres in a vertical carbonisation furnace and an apparatus for production of carbon fibres are indicated. The furnace includes a heating chamber for carbonising the carbon fibres, there being further provided in the furnace: (i) a fibre inlet (3) at the top end of the chamber, (ii) an airtightly-sealed fibre outlet (7) at the bottom end of the furnace, (iii) an inert gas inlet (6) on the chamber wall and above the fibre outlet (7), (iv) at least one inert gas injection part (8a, 8b) which is formed on the chamber wall and of which each one is able to form a curtain of an inert gas within the heating chamber (2), each injection part (8a, 8b) being provided between the gas inlet (6) and the fibre inlet (3), (v) at least one gas outlet (5), which is arranged on a bottom part of each inert gas injection part and (vi) a heating apparatus (4a, 4b, 4c), by which the temperature in the heating chamber can be adjusted in such a way that the temperature gradually increases from the top end towards the bottom end of the heating chamber. By means of the apparatus and the process claimed, carbon fibres are obtained which contain only a few cohesive or fuzzy filaments and which have an improved strength and ductility.



Data supplied from the esp@cenet database - I2

DOCKET NO: SGL 01/4
SERIAL NO: _____
APPLICANT: Frank Stockhausen
LERNER AND GREENBERG P.A.
P.O. BOX 2480
HOLLYWOOD, FLORIDA 33022
TEL. (954) 925-1100